

УДК 543.42

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВОЛОКНИСТОГО СОРБЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОТХОДОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА, ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Е.В.Петрова, В.И.Отмахов, В.А.Гапеев, Г.Г.Волокитин*, З.И.Отмахова*

Томский государственный университет

634050, Томск, пр. Ленина, 36

**Томский государственный архитектурно-строительный университет*

634003, Томск, пл.Соляная, 2

otmah@mail.tomsknet.ru

Поступила в редакцию 3 декабря 2003 г.

Методами атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного и спектрофотометрического анализа исследована сорбционная способность волокнистого полипропиленового сорбента, полученного по новой технологии из отходов термопластичных материалов безфильтрным способом, по отношению к ряду металлов с целью возможности использования его для очистки вод различной природы.

Петрова Елена Васильевна – доцент кафедры аналитической химии Томского государственного университета, кандидат химических наук.

Область научных интересов: атомный спектральный анализ, определение низких концентраций элементов в полупроводниковых материалах и объектах окружающей среды.

Автор 60 научных публикаций.

Отмахов Владимир Ильич – заведующий аккредитованной научно-исследовательской лаборатории мониторинга окружающей среды Томского государственного университета, доцент, кандидат технических наук.

Область научных интересов: атомный спектральный анализ неорганических материалов и объектов окружающей среды.

Автор более 70 научных публикаций, в том числе 1 монографии.

Отмахова Зинаида Ильинична – доцент кафедры аналитической химии Томского государственного университета, кандидат химических наук.

Область научных интересов: атомный спектральный анализ особо чистых материалов и объектов окружающей среды.

Автор более 130 научных публикаций.

Волокитин Геннадий Георгиевич – заведующий кафедрой прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета, профессор, доктор технических наук.

Область научных интересов: технологии получения новых материалов.

Автор более 200 научных работ, в том числе 3 монографий.

Гапеев Виктор Андреевич – аспирант Томского государственного архитектурно-строительного университета.

Автор 10 научных публикаций.

Роль воды в существовании всего живого на Земле трудно переоценить. Техногенная деятельность человека привела к проблеме защиты и сохранения источников водоснабжения. Современная система очистки не всегда обеспечивает высокое качество воды. В этой связи возникает потребность в недорогих портативных установках. При этом акцент делается на разработку нетрадиционных безреагентных технологий получе-

ния синтетических сорбентов.

С другой стороны, существует проблема утилизации отходов синтетических полимерных материалов. Такие методы, как эвакуация, захоронение и сжигание, являются малоэффективными. Решается задача их переработки в относительно дешевые углеродные адсорбенты. В Томском государственном архитектурно-строительном университете (ТГАСУ) была разработа-

на технология получения безфильтрными способом волокнистого материала с заданными сорбционными свойствами из сырья в виде промышленных и бытовых отходов термопластичных полимеров [1]. Введение термостабилизаторов (тонкодисперсные минеральные вещества с дендритной формой частиц) позволило уменьшить процесс деструктурирования за счет связывания свободных радикалов разорванных цепей полимера. Это привело к увеличению выхода волокна из расплава и улучшению его сорбционных свойств. Полученные таким образом полимерные волокна, являясь дешевыми и доступными, в то же время обладают хорошими фильтрующими свойствами, высокой химической стойкостью, прочностью, устойчивостью к истиранию, низкой плотностью и могут быть использованы для решения задач очистки воды и стоков.

Волокнистые сорбенты из отходов полипропилена уже хорошо зарекомендовали себя для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды в условиях многократного их использования в цикле "сорбция – регенерация". Показано [1], что по совокупности показателей они более эффективны, чем лигнин, торф, перлитов-, асбесто- и хлопкосодержащие материалы, которые к тому же используются только в одноразовом порядке.

Кроме того, волокнистые материалы из отходов термопластов эффективно очищают воду от ионов Fe(III) [2]. При этом водопроводная вода, прошедшая фильтрацию через них, соответствует требованиям СанПин по гигиеническим и бактериологическим показателям.

Очевидно, что использование новых дешевых волокнистых сорбентов в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения очень перспективно. В данной работе исследована возможность их применения для очистки воды от неорганических загрязнений: тяжелых и токсичных металлов.

Экспериментальная часть

Исследование сорбционной способности волокнистого материала, полученного на опытной установке из отходов полипропилена марок (21030–21060) проводили на модельных растворах методом "введено – найдено". Модельные растворы готовили упариванием досуха аликвоты государственных стандартных образцов растворов металлов (ГСОРМ) [3] во фторопластовых стаканах (во избежание адсорбции) под ИК-лампой при температуре $t = 60\text{--}65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сухой остаток растворяли в бидистиллированной воде. Кислотность модельных растворов, зависящую от влаж-

ности сухого остатка, контролировали рН-метром и регулировали добавлением раствора гидроксида аммония ($C = 4\text{ моль/л}$).

Волокнистый полипропиленовый сорбент, предварительно промытый дистиллированной водой, помещали в модельный раствор и оставляли на ночь (статические условия сорбции), либо помещали во фторопластовую колонку, снабженную краном, и пропускали через него модельный раствор (динамические условия сорбции). Скорость фильтрации регулировали и поддерживали постоянной с помощью перистальтического насоса (тип 315). Содержание примесей металлов контролировали в растворе до и после сорбции различными методами.

Определение мышьяка проводили спектрофотометрическим методом с молибдатом аммония, который в присутствии хлорида олова (II) образует мышьяково-молибденовую гетерополикислоту (синь). Коэффициенты пропускания T измеряли на спектрофотометре СФ-46 при длине волны $\lambda = 770\text{ нм}$.

Содержание Zn и Cd в растворах контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрофотометр ААС-1N) при $\lambda = 213,9\text{ нм}$ и $\lambda = 228,8\text{ нм}$, соответственно.

Алюминий, бериллий, кальций, кобальт, хром, медь, железо, магний, марганец, молибден, никель, свинец, олово, ванадий и титан определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Для этого по 1 мл модельного раствора до и после сорбции упаривали на буфере (масса навески 0,100 г), состоящем из графитового порошка с добавлением 3 % натрия в виде хлорида, и перемешивали до однородного состояния. Для количественного анализа полученного концентрата использовали государственные стандартные образцы состава графитового порошка (СОГ-28, СОГ-21) [4, 5]. Спектры регистрировали на кварцевом спектрографе средней дисперсии ИСП-30 с расщепительно-конденсорной системой освещения. Условия спектрального анализа: дуга постоянного тока силой 12 А, графитовые электроды марки ОСЧ-7-4 с глубиной кратера 3,5 мм и диаметром 4 мм, электронная или фотографическая регистрация спектров.

Эффективность сорбции X рассчитывали по формуле:

$$X = \left(1 - \frac{c}{c_0} \right) \cdot 100\% ,$$

где c_0 и c – концентрации контролируемого элемента в растворе до и после сорбции соответственно, % мас.

Химические изменения, происходящие в полипропилене в результате его термомеханической обработки, исследовали при помощи инфракрасных спектров поглощения. Они были получены с помощью двухлучевого спектрофотометра Specord M-80 в области 400–3000 см⁻¹. Подготовку образцов проводили путем прессования порошка полипропилена в таблетку с KBr.

Результаты и обсуждение

Так как большинство природных вод имеет среду, близкую к нейтральной, а значение pH сточных вод варьируется в широких интервалах, в работе изучена сорбционная способность полипропиленового волокна в зависимости от pH среды. В табл. 1 представлены результаты исследования зависимости эффективности сорбции ионов металлов полипропиленовым волокном от pH среды в статических условиях. Видно, что сорбция всех элементов увеличивается с увеличением pH. Причем в средах, близких к нейтральным, эффективность сорбции Al, As, Be, Cr, Fe, Sn, Ti и V максимальна и составляет 70–80 %; на 60–65 % сорбируются Pb, Mo и Zn, а сорбция остальных примесей не превышает 50 %.

Таблица 1

Зависимость эффективности сорбции ионов металлов волокнистым полипропиленовым сорбентом от pH раствора в статических условиях, %

Элемент	Значение pH раствора						
	1,5	2,6	3,6	4,2	5,4	7,1	8,5
Al	12	40	48	49	47	70	71
As	57	62	60	68	70	76	83
Be	10	51	62	64	64	72	75
Ca	0	19	18	20	21	20	20
Co	0	50	52	50	50	54	55
Cr	13	50	48	53	52	75	74
Cu	7	0	2	9	0	30	43
Cd	0	0	9	10	16	43	45
Fe	18	62	66	60	67	78	76
Mg	0	7	9	10	10	13	23
Mn	0	18	25	25	30	31	38
Mo	15	20	20	20	20	60	62
Ni	2	6	33	30	39	47	49
Pb	9	16	19	20	26	55	60
Sn	15	20	45	44	56	75	78
V	4	37	42	36	34	70	80
Ti	40	43	49	72	89	98	100
Zn	8	41	51	65	63	62	64

Такую дифференциацию элементов, а также рост сорбции с ростом pH можно объяснить воз-

можностью образования гидроксокомплексов. В табл. 2 приведены данные по составу возможных комплексов и их устойчивости [6]. Если предполагать, что сорбция металлов происходит в виде положительно заряженных гидроксокомплексов, то в сорбенте должны присутствовать кислотные ионогенные группы.

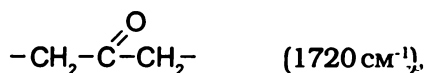
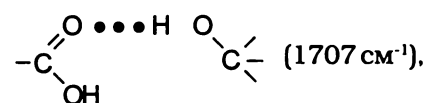
Таблица 2

Константы устойчивости гидроксокомплексов K_{уст.} [6]

Состав гидроксокомплексов	lg K _{уст.}	Состав гидроксокомплексов	lg K _{уст.}
[AsO(OH)]	14,3	[MgOH] ⁺	2,6
[AlOH] ²⁺	9,0	[MnOH] ⁺	3,9
[BeOH] ⁺	7,5	[NiOH] ⁺	5,0
[CaOH] ⁺	1,5	[PbOH] ⁺	7,5
[CdOH] ⁺	6,1	[SnOH] ⁺	11,9
[CoOH] ⁺	4,4	[TiOH] ³⁺	18
[CrOH] ²⁺	10,1	[VO(OH)] ⁺	9,2
[CuOH] ⁺	7,0	[ZnOH] ⁺	6,3
[FeOH] ²⁺	11,9		

Известно, что полипропилен, благодаря наличию в его молекуле большого числа третичных атомов углерода, в значительной степени подвержен окислению при повышенных температурах. В результате окислительной деструкции образуются карбонилсодержащие группы разного типа (кислотные, кетонные, альдегидные и др.), которые в результате термомеханической обработки полипропилена наблюдал А.Л. Гольденберг [7].

Способ получения исследуемого волокнистого материала заключается в расплавлении отходов полипропилена до температуры деструкции, получении из расплава пленки и последующем формировании и вытягивании волокна путем сообщения ей кинетической энергии. Очевидно, что полипропилен, неоднократно прошедший термомеханическую обработку, в результате окисления должен иметь в спектре поглощения полосы, относящиеся к карбонильным группам [7, 8]:



На рис.1 приведен полученный нами ИК-спектр поглощения волокнистого сорбента в области 1600–1800 см^{-1} . Широкая полоса в области валентных колебаний карбонильных групп говорит о наличии кислородсодержащих группировок, среди которых имеются и кислотные (1707, 1760 см^{-1}). Вследствие сильного наложения карбонильных полос поглощения друг на друга трудно провести их точную расшифровку и количественную оценку. Однако можно предполагать, что преобладающими являются кетонные группы (1720 см^{-1}). Поглощение в области 1640 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям винильной группы >C=C< , для которой характерна частота 1639–1645 см^{-1} [8].

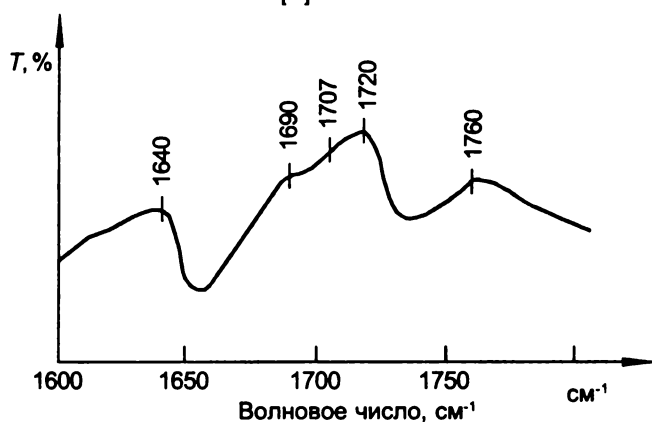


Рис.1. ИК спектр поглощения полипропиленового волокнистого сорбента

На основании проведенных исследований в качестве одного из возможных механизмов сорбции можно предполагать наличие ионного обмена между гидрокомплексами металлов в растворе и ионами водорода (H^+) карбоксильных групп в фазе сорбента. Это предположение подтверждается хорошей корреляцией между количеством сорбированных ионов металла и константами устойчивости их гидрокомплексов (рис. 2). Однако, наряду с ионным обменом возможна физическая адсорбция на поверхности волокнистого полипропиленового адсорбента. Об этом свидетельствует незначительное поглощение ионов металлов из кислых растворов, в которых гидрокомплексы не устойчивы.

Увеличение сорбции металлов из водных сред, близких к нейтральным ($\text{pH} = 7-8$), происходит в динамических условиях, то есть в результате фильтрации раствора через полипропиленовый сорбент (табл. 3). Это объясняется тем, что в динамическом режиме равновесие ионного обмена смещается в сторону поглощения контролируемых примесей с выделением из фазы сорбента ионов H^+ . Кроме того, возможно механическое задерживание частиц малорастворимых гид-

роксидов и гидрокомплексов металлов волокнами полипропиленового материала, который благодаря своей структуре является своеобразным фильтром для задерживания механических частиц.

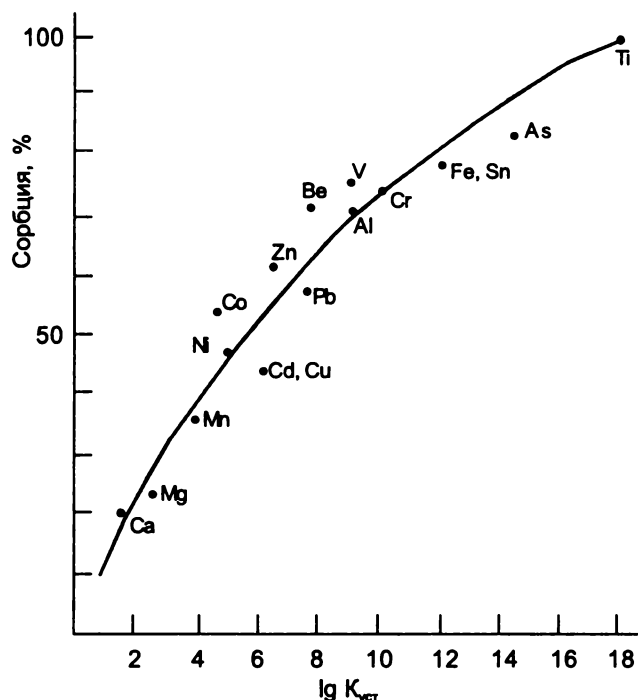


Рис.2. Зависимость эффективности сорбции металлов от логарифмов константы устойчивости $K_{уст}$ их гидрокомплексов ($\text{pH} = 7-8$)

Как следует из данных табл.3, использование волокнистого полипропиленового сорбента в качестве фильтра позволяет количественно (более 95 %) извлечь из раствора Al, As, Be, Cr, Fe, Mo, Pb, Sn, Ti и V, частично – Co, Cu, Cd, Mn, Ni и Zn. Элементы жесткости (Ca и Mg), присутствующие в водах в преобладающих количествах, сорбируются незначительно, так как их гидрокомплексы не устойчивы в средах, близких к нейтральным. Это способствует более экономичному использованию нового сорбента для очистки водных сред от тяжелых и токсичных металлов.

Возможность использования сорбента для очистки питьевых вод определяется его чистотой, а также способностью к регенерации. Для установления качественного и количественного состава полипропиленового волокна, а также для исследования возможности его глубокой очистки, исходный сорбент и сорбенты (масса навески 1 г), предварительно промытые 5-кратными избытками растворов H_2O , HCl (2 моль/л) и смесью 2 М растворов HCl и HNO_3 (1 : 1), озоляли в муфельной печи в присутствии 0,04 г буфера, состоящего из угольного порошка с добавлением 3 % натрия в виде NaCl .

Таблица 3

Сорбция металлов волокнистым полипропиленовым сорбентом в динамических условиях при pH = 6,5–7,5 (скорость фильтрации = 1,5 мл/мин, масса сорбента = 1 г, n = 3, P = 0,95)

Элемент	Введено, % масс.	Найдено в фильтрате, % мас.	Эффективность сорбции, %
Al	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	96
As	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	97
Be	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	95
Ca	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	20
Co	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	60
Cu	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$(3,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	45
Cr	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	99
Cd	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	60
Fe	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	99
Mg	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	25
Mn	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	33
Mo	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	100
Ni	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	49
Pb	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	100
Sn	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	94
Ti	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	100
V	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	100
Zn	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$(7,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	71

Температуру увеличивали постепенно от 0 до 450 °С. Зольные остатки перемешивали до однородного состояния в присутствии этилового спирта и анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Содержание металлов в сорбенте рассчитывали по формуле:

$$c = c_n / 25,$$

где c_n – концентрация элемента в сорбенте, найденная по градуировочному графику, % мас.; 25 – коэффициент концентрирования (1 : 0,04).

Результаты анализа сорбента (табл. 4) показывают, что в преобладающих количествах в нем присутствуют Ca, Al ($\sim 10^{-2}$ % мас.) и Fe ($\sim 10^{-3}$ % мас.), а также следы Cr, Mn, Cu, Ni, Pb, Ti (10^{-4} – 10^{-6} %), которые удаляются кислотной обработкой. Особенно эффективно промывание смесью разбавленных растворов (2 моль/л) HCl и HNO₃, взятых в соотношении 1 : 1.

Проведенные исследования позволяют рекомендовать использование нового полипропиленового волокнистого сорбента, полученного из отходов термопластичных материалов безфильтрным способом, в качестве дешевой составной части фильтров для очистки воды.

Таблица 4

Содержание примесей в полипропиленовом сорбенте до и после очистки, % мас.

Элемент	Исходный сорбент	Сорбент после промывания			
		H ₂ O	HCl (2 M)	HNO ₃ (2 M)	HCl:HNO ₃ =1:1
Al	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
As	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$
Be	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$
Ca	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$
Co	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$
Cr	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$
Cu	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Cd	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$
Fe	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Mg	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Mo	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$
Ni	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$
Pb	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$
Sn	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$
Ti	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$
V	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$
Zn	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. РФ 2061129 / Бордунов В.В., Волокитин Г.Г. Приоритет 1996 // Получено 26.06.97. Бюл. № 23. 1998.
2. Арефьева Р.А. Применение волокнистых полимерных материалов для питьевого водоснабжения / Р.А. Арефьева, В.В. Бордунов, С.В. Бордунов, В.Г. Пилипенко, И.А. Соболев. // Тез. докл. VI межд. научно-практ. конф. "Качество – стратегия 21 века". Томск, 2001. С.62-64.
3. ГСО 4483-89, ГСО 5085-89. Стандартные образцы состава водных растворов солей металлов. ФХИ АН УССР.
4. ГСО 4519-4523-89. Стандартные образцы графита (комплект СОГ-21). УГТУ-УПИ.
5. ГСО 4166-4171-87. Стандартные образцы состава графита (комплект СОГ-28). УГТУ-УПИ.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
7. Гольденберг А.Л. Изменения в инфракрасном спектре полипропилена в результате термомеханической обработки // Высокомолекулярные соединения. 1961. № 8. С. 1224-1229.
8. Применение спектроскопии в химии / Под ред. В.Веста: Пер. с англ. М.: Изд. иностр. лит., 1959. С.94.

* * * * *

RESEARCH OF SORPTION ABILITY OF FILAMENTARY SORBENT FOR REFINEMENT OF WATER OBTAINED FROM SCRAPS OF POLYPROPYLENE

E.V.Petrova, V.I.Otmakhov, V.A.Gapeev, G.G.Volokitin, Z.I.Otmakhova

The methods of the atomic-emissive, atomic absorption and spectrophotometric analysis research sorption ability filamentary of polypropylene sorbent obtained on the new technology from scraps of thermoplastic materials by without spinneret way, in relation to a number of metals with the purpose of possibility of usage it for refinement waters of a various nature.
